



A Study on Accurate Analysis of Seawater Nutrients

著者	チョン 千香子
発行年	2020
その他のタイトル	海水栄養塩の精密分析に関する研究
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2019
報告番号	12102甲第9503号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00160816

氏名	チョン 千香子		
学位の種類	博 士 (環 境 学)		
学位記番号	博 甲 第 9 5 0 3 号		
学位授与年月日	令和2年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	A Study on Accurate Analysis of Seawater Nutrients (海水栄養塩の精密分析に関する研究)		
主査	筑波大学教授	博士 (理学)	末木 啓介
副査	筑波大学教授	博士 (農学)	山路 恵子
副査	筑波大学准教授	博士 (理学)	坂口 綾
副査	筑波大学教授	博士 (理学)	辻村 真貴
副査	産業技術総合研究所上席主任研究員	博士 (理学)	三浦 勉

論 文 の 要 旨

審査対象論文で著者は、地球環境の変動を追う上で重要な物質である海水中の栄養塩（溶存シリカ、硝酸、亜硝酸、リン酸）の定量に関して求められる1%～3%の不確かさを実現するために行った研究成果を述べている。

第1章で著者は、海水中の栄養塩の分析の重要性と測定時期や測定者をまたいだ比較ができる要請がある中で、栄養塩測定に対して計量学的信頼性を得るためには、第一に精確で確固たる信頼性のある栄養塩分析法が、第二に精度管理の基準に使用できる海水組成の認証標準物質（CRM）が必要であり、この2点の開発を行うことを目標としている。

第2章で著者は、正確な栄養塩分析法の開発にあたり、全球海洋観測で使用されている連続流れ分析法（CFA）について、現状における長所である高感度かつ高い繰り返し性をいかして、従来指摘されている正確さの要となる検量線の非直線性という欠点をどのように減少させるかの検討を行っている。分析における検量線特性の詳細検証と定量手法の精確さの検証を行った。これらの結果から、吸光度0.8までの範囲を用いることで、検量線による測定値と調整値との偏差が概ね±1%以内となることを明らかにした。この吸光度範囲を適用し、人工海水ベースの標準液を使用した二点挟み込み法を用いて、海水中の4種の栄養塩を精確に測定できることを明らかにしている。

第3章から第5章にかけては第6章で述べる海水組成のCRMの認証値を与えるために第2章で開発したCFAでだけではなく、別法による分析値の確認をするために分析法を開発した報告である。

第3章で著者は、溶存シリカについてカラム分離後の溶液にオンライン発光反応を適用したイオン排除ク

ロマトグラフィポストカラム吸光分光法を、発色反応用コイル長と溶離液濃度を最適化し、開発して不確かさ1%以下での定量値を達成した。海水を分析した結果は、CFAと統計学的有意差のない分析値が得られることを報告している。

第4章で著者は、硝酸、亜硝酸、リン酸については、無機イオンの定量分析に汎用されるイオンクロマトグラフィ（IC）を行い精確さの検証を行った。その結果、硝酸については、栄養塩濃度が比較的高いこともありCFAと統計学的に有意差のない分析値が得られた。一方で、もともと海水中含有濃度が低いリン酸の分析や、低い栄養塩濃度の海水分析においては、電気伝導検出器、吸光度検出器ともに感度不足のため、感度向上が望まれ、正当な評価が難しいことを明らかにした。

第5章で著者は、ICでは十分な精度を求めることができなかったリン酸について、カラム分離後の溶液を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）にて検出するIC-ICP-MSを開発した。ICP-MSの試料導入系内での海水塩の析出を防ぐために、スイッチングバルブの導入によりICで分離したリン酸の部分だけをICPに導入した。ICP-MSでは試料導入系に高感度になるインターフェイスを導入し、さらに質量分解能が高いセクタフィールド型の質量分析器に導入して妨害する同重分子イオンの影響を排除することで1%の不確かさまで精度を上げられることを明らかにした。この結果は、太平洋深層海水および大西洋中深層海水については、CFAと統計学的に一致する分析結果が得られたことを報告している。

第6章で著者は、本論文で示した開発した複数の分析法を用いて、海水候補標準物質3濃度水準（太平洋深層海水、大西洋中深層海水、亜熱帯表層海水）の値付けを行い、全球の栄養塩観測の精度管理に使用可能な海水栄養塩CRMを開発できたことを述べている。認証値は、妥当性が確認された複数の分析法による分析結果から決定したSIトレーサブルな特性値で、方法によらず正確な分析の指標と使用できる。今回開発されたCRMは、栄養塩成分は限られるものの、表層水のようなゼロ近傍濃度まで対応できる、世界初の標準研究所頒布CRMとなったことを述べている。

審 査 の 要 旨

審査対象論文は、地球環境変動を追う上で重要な物質である海水中の栄養塩の定量に関して求められる1%～3%の不確かさを実現するために行われた研究成果であり、今後の地球環境学を進めるうえで重要な役割を果たす成果である。特に現場での測定が一般的に行われている連続流れ分析法（CFA）において、その精度を上げる方法の提案とその成果は今後の海水栄養塩研究の上で重要な役割を果たすものであると高く評価できる。また複数の別の分析方法を開発して、いくつかの分析方法での相互チェックをすることで得られるデータの信頼性を高め、この成果をもとに海水候補標準物質CRM3濃度水準の値付けに成功している。このCRMが今後世界中の研究所において用いることが可能となることで、栄養塩測定値の精確さの向上に一助を与えるほどの成果であると評価できる。

令和2年1月23日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。